II. Ueber die Anlagerung von Krystallfluorwasserstoff an Salze von Sulfonsäuren; von R. F. Weinland und W. Stille.

Die Eigenschaft des Fluorwasserstoffs, sich an Alkalisalze von Sulfonsäuren wie Krystallwasser anlagern zu können, war von R. F. Weinland und G. Kappeller¹⁾ bei den Kalium-, Rubidium- und zum Theil auch Caesium-Salzen der *Benzol*, *o*- und *p*-*Toluol*, *p*-*Phenol*- und *Salicyl*-Sulfonsäure beobachtet worden; auch innere Salze, wie die *Sulfanilsäure* addirten Krystallfluorwasserstoff, nicht dagegen die freien Säuren. Diese Fluorwasserstoffverbindungen krystallisirten aus der Lösung des betreffenden Salzes in Flusssäure aus.

Wir haben in der *6-Thymolsulfonsäure* eine Säure gefunden, deren Alkalisalze ganz ausgezeichnet befähigt sind, mit Krystallfluorwasserstoff zu krystallisiren, und zwar ausser dem Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalz auch das Natrium- und Lithiumsalz, an welche letztere Salze der früher untersuchten, oben genannten, Säuren es nicht gelungen war, Fluorwasserstoff anzulagern. Auch das *Ammonsalz* der Thymolsulfonsäure verbindet sich mit Krystallfluorwasserstoff. Wir beobachteten, dass durch einen Zusatz des betreffenden Alkalifluorides zur flusssäuren Lösung des sulfonsauren Salzes das Krystallisationsvermögen der Fluorwasserstoffverbindungen beträchtlich erhöht wird, und dass das Ammonsalz überhaupt nur unter dieser Bedingung sich darstellen lässt. Durch einen Zusatz von Fluorammonium war es jetzt auch möglich, Krystallfluorwasserstoff an die Ammoniumsalze der meisten oben angeführten Sulfonsäuren zu addiren, was früher vergeblich versucht worden war. Einige dieser Fluorwasserstoffverbindungen von Ammoniumsalzen stellen sogar die am besten krystallisirenden und beständigsten Vertreter dieser Körperklasse dar, z. B. das salicylsulfonsaure Ammonium + Fluorwasserstoff.

¹⁾ Diese Annalen **315**, 357 (1901).

Endlich wurde noch constatirt, dass auch die *dijod-p-phenolsulfonsauren Alkalisalze* Krystallfluorwasserstoff binden.

Die Anzahl der addirten Fluorwasserstoffmoleküle betrug wie früher eins oder zwei, die Anlagerung von mehr Molekülen wurde nicht beobachtet. Keine der Fluorwasserstoffverbindungen enthält ausserdem noch Krystallwasser; bei mehreren Salzen, die für gewöhnlich mit Wasser krystallisiren, ist dieses durch Fluorwasserstoff ersetzt.

Auch in Beziehung auf Verwitterung (Verlust des Fluorwasserstoffs) verhalten sich die Verbindungen ähnlich, wie die früher beschriebenen, nur zeigen sich graduelle Unterschiede.

Im Folgenden sind die einzelnen Salze beschrieben.

A. Salze der 6-Thymolsulfonsäure.

Das Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Ammoniumsalz addiren zwei Mol., das Natrium- und Lithiumsalz je ein Mol. Fluorwasserstoff. Anwendung schwächerer Flusssäure führt bei den ersteren nicht zu Verbindungen mit einem Mol. Fluorwasserstoff; ist die angewendete Flusssäure zu verdünnt, so scheiden sich die Salze ohne Fluorwasserstoff aus.

1. *Thymolsulfonsaures Kalium + Fluorwasserstoff*,

Man löst thymolsulfonsaures Kalium²⁾ und Kaliumfluorid (von letzterem etwa dreimal soviel als von ersterem) in 40 procentiger Flusssäure in mässiger Wärme auf und lässt die Lösung langsam über Phosphorpentoxyd und Aetzkalk verdunsten. Dabei scheidet sich die Verbindung in harten, farblosen, klaren, dicken, bis vier Quadratcentimeter grossen vierseitigen Platten aus, welche denjenigen des Ferrocyankaliums ähnlich sind. Unverletzte Krystalle sind in trockner Luft oder in Paraffin einige Zeit beständig, in gewöhnlicher Luft werden sie bald trübe;

²⁾ Die 6-Thymolsulfonsäure wurde nach Engelhardt und Latschinoff (Zeitschr. f. Chem. 1869, 43) dargestellt.

zertrümmert verlieren sie den Fluorwasserstoff auch in trockner Luft ziemlich rasch.

Das thymolsulfonsaure Kalium krystallisirt nach Engelhardt und Latschinoff³⁾ mit 2,5 Mol. Wasser; da indessen Stebbins beim Ammoniumsalz (siehe unten Seite 144) nur zwei Mol. Wasser fand und beide Salze als rhombische Platten beschrieben werden, wird man annehmen dürfen, dass auch das Kaliumsalz zwei Mol. Wasser enthält. Diese sind demnach in der beschriebenen Verbindung durch Fluorwasserstoff ersetzt.

I.	0,325 g	gaben nach Carius ⁴⁾	0,2342 BaSO ₄ .
	0,562 g	„ nach Rose ⁵⁾	0,1406 CaFl ₂ .
	0,3116 g	„	0,0869 K ₂ SO ₄ .
II.	0,2178 g	„	0,1450 BaSO ₄ .
	1,0742 g	„	0,2620 CaFl ₂ .
	0,3484 g	„	0,0914 K ₂ SO ₄ .

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₃ O ₄ SK.2HFl	Gefunden	
		I.	II.
S	10,39	9,2	9,9
Fl	12,33	12,2	11,9
K	12,70	12,5	11,9

2. *Thymolsulfonsaures Rubidium + Fluorwasserstoff,*

Man löst die je einem Mol. Thymolsulfonsäure und Rubidiumcarbonat entsprechende Menge dieser Stoffe in möglichst wenig 40 procentiger Flusssäure unter gelindem Erwärmen und stellt die Lösung über Phosphorpentoxyd und Aetzkalk. Allmählich scheidet sich dann das Salz in farblosen Krystallen, deren Form mit jener des Kaliumsalzes übereinstimmt, aus. Die Krystalle sind jedoch kleiner als die des Kaliumsalzes.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Die Schwefelbestimmungen nach Carius liefern bei diesen fluorwasserstoffhaltigen Salzen meist zu niedrige Zahlen aus den schon früher von Weinland und Kappeller (diese Annalen **315**, 36) angegebenen Gründen.

⁵⁾ Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., **1**, 429.

- I. 0,475 g gaben 0,1024 CaFl_2 .
 0,1762 g „ 0,0614 Rb_2SO_4 .
 II. 0,3986 g „ 0,0868 CaFl_2 .
 0,178 g „ 0,0672 Rb_2SO_4 .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SRb} \cdot 2\text{HFl}$		I.	II.
Fl	10,72	10,5	10,63
Rb	24,08	23,3	24,2

3. *Thymolsulfonsaures Caesium + Fluorwasserstoff*,

Wir fügten zu einer heissen Lösung von einem Mol. thymolsulfonsaurem Baryum ein Mol. Caesiumcarbonat, verdampften das Filtrat zur Trockne, lösten den Rückstand, welcher demgemäss überschüssiges Caesiumcarbonat enthielt, in möglichst wenig 40procentiger Flusssäure in der Hitze und liessen, wie beim Kalium- und Rubidiumsals angegeben, krystallisiren.

Die Verbindung zeigt dieselbe Form wie das Kalium- und Rubidiumsals, die Krystalle erreichen aber ebenfalls nicht die Grösse derjenigen des Kaliumsalses. Sie verwittern schnell an der Luft.

- 0,3998 g gaben 0,0764 CaFl_2 .
 0,1338 g „ 0,0590 Cs_2SO_4 .

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SCs} \cdot 2\text{HFl}$		
Fl	9,45	9,3
Cs	33,05	32,4

4. *Thymolsulfonsaures Ammonium + Fluorwasserstoff*,

Diese Verbindung erhält man leicht aus einer Lösung von 2 g thymolsulfonsaurem Ammonium und 2 g Fluorammonium in 40procentiger Flusssäure; sie scheidet sich schon aus mässig concentrirter Lösung aus. Kühlt man ab, so tritt sogleich Krystallisation ein.

Das Salz bildet grosse, farblose, meist zu Aggregaten vereinigte Krystalle von der Form des Kaliumsalses. Es ver-

wittert rasch in trockner und feuchter Luft und ist leicht löslich in Wasser.

Das thymolsulfonsaure Ammonium krystallisirt nach Stebbins mit zwei Mol. Wasser⁶⁾.

I. 0,6366 g gaben 0,1696 CaFl_2 .

0,9512 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 33,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

II. 0,6598 g gaben 0,1764 CaFl_2 .

1,2502 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 49,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{SN} \cdot 2\text{HFl}$	Gefunden	
		I.	II.
Fl	13,23	12,98	13,20
NH_3	5,94	6,00	6,10

5. Thymolsulfonsaures Natrium + Fluorwasserstoff,

Lässt man eine Lösung von thymolsulfonsaurem Natrium in Flusssäure über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich zunächst saures Natriumfluorid aus; erst die sehr concentrirte Mutterlauge liefert beim Abkühlen auf 0° das Fluorwasserstoffsalz. Wenn sich die Mutterlauge wieder auf gewöhnliche Temperatur erwärmt, löst sich das Salz wieder auf.

Es bildet theils plattige, rechtwinklig vierseitige, theils körnige, häufig zu Aggregaten vereinigte Krystalle. Es verwittert auch in trockner Luft. Es ist leicht löslich in Wasser. Das thymolsulfonsaure Natrium krystallisirt nach Stebbins⁷⁾ mit 2,5 Mol. Wasser.

0,5984 g gaben 0,0836 CaFl_2 .

0,4094 g „ 0,1042 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SNa} \cdot \text{HFl}$	Gefunden
Fl	6,98	6,8
Na	8,46	8,25

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, 1746.

⁷⁾ loc. cit.

6. *Thymolsulfonsaures Lithium + Fluorwasserstoff,*

Man verfährt bei der Darstellung dieser Verbindung genau wie beim Natriumsalz. Das thymolsulfonsaure Lithium erhält man durch Umsetzung von thymolsulfonsaurem Baryum mit Lithiumcarbonat in der Siedehitze.

Die fluorirte Verbindung bildet, kleine vierseitige Platten, wie das Natriumsalz.

0,5952 g gaben 0,0884 CaFl_2 .

0,2592 g „ 0,0534 Li_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SLi}.\text{HFl}$	
Fl	7,41	7,2
Li	2,74	2,6

B. Ammoniumsalze verschiedener Sulfonsäuren.

1. *Benzolsulfonsaures Ammonium + Fluorwasserstoff,*

Diese Verbindung scheidet sich aus einer bei mässiger Wärme bereiteten Lösung von gleichen Theilen benzolsulfonsaurem Ammonium und Fluorammonium in 40 procentiger Flusssäure beim Erkalten in reichlicher Menge aus. Man muss das Salz bald von der Mutterlauge trennen, da schon nach mehrstündigem Stehen saures Fluorammonium dazu krystallisirt.

Das Salz bildet farblose, glänzende, dünne Blättchen (wie das saure Fluorammonium), und ist sehr beständig; die Blättchen behalten ihren Glanz auch bei langem Liegen an der Luft. Es löst sich leicht in Wasser. Es sei noch hinzugefügt, dass benzolsulfonsaures Kalium und Rubidium je zwei Mol. Fluorwasserstoff anlagern⁸⁾.

I. 1,0620 g gaben 0,207 CaFl_2 .

0,3732 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 20,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

II. 1,0920 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 57,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

⁸⁾ loc. cit.

	Berechnet für $C_6H_5SO_3NH_4.HFl$	Gefunden	
		I.	II.
Fl	9,73	9,5	—
NH ₃	8,74	9,2	8,9

2. *p*-Phenolsulfonsaures Ammonium + Fluorwasserstoff,

Dieses Salz krystallisirt aus einer Lösung von gleichen Theilen *p*-phenolsulfonsaurem Ammonium und Fluorammonium in Flusssäure bei längerem Stehen über Phosphorpentoxyd aus. Es bildet glänzende, dünne Blättchen, welche auch in gewöhnlicher Luft ganz beständig sind. In Wasser ist das Salz leicht löslich.

Das *p*-phenolsulfonsaure Ammonium krystallisirt ohne Krystallwasser⁹⁾. *p*-Phenolsulfonsaures Kalium, Rubidium und Cäsium addiren ebenfalls ein Mol. Fluorwasserstoff¹⁰⁾.

I. 0,848 g gaben 0,1488 CaFl₂.

0,9186 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 44,3 cem $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

II. 0,2824 g gaben 0,0472 CaFl₂.

0,9434 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 44,45 cem $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

III. 1,5708 g gaben 0,278 CaFl₂.

	Berechnet für $C_6H_5O_4SN.HFl$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Fl	8,99	8,55	8,1	8,62
NH ₃	8,08	8,2	8,0	—

3. *Salicylsulfonsaures Ammonium* + *Fluorwasserstoff*,

Diese Verbindung scheidet sich aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von einem Theil *salicylsulfonsaurem* Ammonium und drei Theilen Fluorammonium beim Erkalten in reichlicher Menge aus. Sie bildet farblose, stark glänzende, rautenförmige Blättchen, die *monatelang* an der Luft liegen können,

⁹⁾ Menzner, diese Annalen **143**, 175.

¹⁰⁾ loc. cit.

ohne trüb zu werden. Der Körper löst sich leicht in Wasser. Salicylsulfonsaures Kalium und Rubidium verbinden sich ebenfalls mit einem Mol. Fluorwasserstoff¹¹⁾.

I. 1,0284 g gaben 0,152 CaFl₂.

1,0568 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 41,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

II. 1,0620 g gaben 0,1576 CaFl₂.

1,0736 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 43,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

III. 1,09 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 43,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

	Berechnet für C ₇ H ₉ O ₆ SN.HFl	Gefunden		
		I.	II.	III.
Fl	7,44	7,2	7,23	—
NH ₃	6,68	6,75	6,94	6,73

C. Salze der Dijod-p-phenolsulfonsäure.

Die untersuchten Salze vom Kalium, Rubidium und Ammonium addiren sämtlich ein Mol. Fluorwasserstoff.

1. Dijod-p-phenolsulfonsaures Kalium¹²⁾ + Fluorwasserstoff, C₆H₂(J₂)(OH)SO₃K.HFl.

Dieses Salz scheidet sich aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von einem Mol. diiod-p-phenolsulfonsaurem Kalium und drei Mol. Kaliumfluorid in 40procentiger Flusssäure beim Erkalten in langen, glänzenden, farblosen Nadeln aus. Es verwittert langsam in trockner, rasch in feuchter Luft und löst sich leicht in Wasser.

Das diiod-p-phenolsulfonsaure Kalium krystallisirt nach Ostermayer¹³⁾ mit zwei Mol. Wasser.

I. 0,6968 g gaben 0,056 CaFl₂.

0,2752 g „ 0,0484 K₂SO₄.

0,1552 g „ 0,1542 AgJ.

0,1552 g „ 0,0688 BaSO₄.

¹¹⁾ loc. cit.

¹²⁾ Sogenanntes *Sozajodolkalium*.

¹³⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **37**, 215 (1888).

II. 0,6268 g	gaben	0,050	CaFl ₂ .
0,3896 g	„	0,0698	K ₂ SO ₄ .
0,2624 g	„	0,260	AgJ.
0,2624 g	„	0,1230	BaSO ₄ .

	Berechnet für C ₆ H ₃ J ₂ O ₄ SK.HFl	Gefunden	
		I.	II.
Fl	3,92	3,91	3,88
K	8,09	7,96	8,04
J	52,42	53,68	53,54
S	6,62	6,1	6,4

2. *Dijod-p-phenolsulfonsaures Rubidium + Fluorwasserstoff,*
C₆H₃(J₂)(OH)SO₃Rb.HFl.

Man löst ein Mol. Dijod-p-phenolsulfonsäure und drei Mol. Rubidiumcarbonat¹⁴⁾ in 40 procentiger Flusssäure und lässt über Phosphorpentoxyd verdunsten. Form und Eigenschaften sind dieselben wie bei dem Kaliumsalz.

I. 0,574 g	gaben	0,0438	CaFl ₂ .
0,3998 g	„	0,0998	Rb ₂ SO ₄ .
II. 0,4406 g	„	0,0314	CaFl ₂ .
0,285 g	„	0,0714	Rb ₂ SO ₄ .

	Berechnet für C ₆ H ₃ J ₂ O ₄ SRb.HFl	Gefunden	
		I.	II.
Fl	3,58	3,7	3,5
Rb	16,1	15,98	16,04

3. *Dijod-p-phenolsulfonsaures Ammonium + Fluorwasserstoff,*
C₆H₃(J₂)(OH)SO₃NH₄.HFl.

Man trägt in eine heisse Lösung von 4 g Fluorammonium¹⁵⁾ in 20 g 40 procentiger Flusssäure soviel Dijod-p-phenolsulfonsäure ein, als sich zu lösen vermag, worauf sich beim Erkalten das Salz in farblosen, glänzenden Blättchen ausscheidet. In Bezug auf Beständigkeit verhält es sich wie das Kaliumsalz.

¹⁴⁾ Concentrirt man eine mit überschüssigem Rubidiumcarbonat versetzte Lösung von Dijod-p-phenolsulfonsäure auf dem Wasserbade, so scheidet sich Jod aus.

¹⁵⁾ Beim Concentriren einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung von Dijod-p-phenolsulfonsäure schied sich Jod aus.

I. 0,452 g gaben 0,0374 CaFl_2 .

0,653 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 15,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

II. 0,6946 g gaben 0,0563 CaFl_2 .

0,1548 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 3,45 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{J}_2\text{O}_4\text{SN.HFl}$	Gefunden	
		I.	II.
Fl	4,1	4,03	3,98
NH_3	3,68	3,94	3,81

III. Ueber die Anlagerung von Krystallfluorwasserstoff an Oxalate und an Ammoniumtartrat;

von *R. F. Weinland* und *W. Stille*.

Die Eigenschaft des Fluorwasserstoffs, sich mit Alkalifluoriden unter Bildung sehr beständiger saurer Fluoride, z. B. des sauren Kaliumfluorids, KFl.HFl , zu verbinden, ist schon lange bekannt; seine Fähigkeit, sich wie Krystallwasser an die Alkalisalze verschiedener Säuren anlagern zu können, wurde von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit J. Alfa, O. Koeppen und G. Kappeller beobachtet. Von diesen letzteren Verbindungen seien die folgenden erwähnt, welchen Säuren der fünften und sechsten Gruppe der Elemente zu Grunde liegen:

- 1) Monokaliumphosphat + Fluorwasserstoff,
 $\text{PO}_4\text{H}_3\text{K.HFl}^1$),
- 2) Trikaliumdisulfat + Fluorwasserstoff, $(\text{SO}_4)_2\text{K}_3\text{H.2HFl}^1$),
- 3) Kaliumäthylsulfat + Fluorwasserstoff, $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K.HFl}^2$),

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 43 (1899).

²⁾ Diese Annalen **315**, 357 (1901).